

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F279/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F279/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 648789, A1 (Sumitomo Chemical Co. Ltd.), 19 April, 1995 (19.04.95), Claims; page 4, 8 th line from the bottom to page 5, line 17	1-3, 8-9
A	Claims; page 4, 8 th line from the bottom to page 5, line 17 & JP, 07-165844, A, Claims & US, 5489629, A & US, 5489652, A	4-7
X	JP, 08-269137, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Claims; Par. No. 0014	1-3, 8-9
A	Claims; Par. No. 0014 (Family: none)	4-7
X	JP, 05-125106, A (Kayaku Akzo K.K.), 21 May, 1993 (21.05.93), Claims; Par. Nos. 0013, 0017	1-7, 9
A	Claims; Par. Nos. 0013, 0017 (Family: none)	8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 December, 2000 (27.12.00)Date of mailing of the international search report
16 January, 2001 (16.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 21 December 2000 (21.12.00)	
Applicant's or agent's file reference CN00077	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/07277	International filing date (day/month/year) 19 October 2000 (19.10.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 19 October 1999 (19.10.99)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 Octo 1999 (19.10.99)	11/296489	JP	15 Dece 2000 (15.12.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Taïeb Akremi Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 26 April 2001 (26.04.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference CN00077			
International application No. PCT/JP00/07277	International filing date (day/month/year) 19 October 2000 (19.10.00)	Priority date (day/month/year) 19 October 1999 (19.10.99)	
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 26 April 2001 (26.04.01) under No. WO 01/29101

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.


It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38	
--	---	---

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年4 月26 日 (26.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/29101 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 279/00 (YAZAKI, Jun) [JP/JP]. 竹内 賢 (TAKEUCHI, Satoshi) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07277
- (22) 国際出願日: 2000 年10 月19 日 (19.10.2000) (74) 代理人: 弁理士 東平正道 (TOHEI, Masamichi); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平 11/296489 1999 年10 月19 日 (19.10.1999) JP (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢崎 淳 ー 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 01/29101 A1

(54) Title: RUBBER-MODIFIED STYRENE RESIN, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND SHEET OF THE RESIN

(54) 発明の名称: ゴム変性スチレン系樹脂及びその製造法並びに該樹脂シート

(57) Abstract: A rubber-modified styrene resin containing a rubbery polymer as dispersed particles, wherein the continuous phase has a weight-average molecular weight (M_w) of 180,000 to 280,000 and the weight-average molecular weight and the 1-cm draw-down time (sec) for a rubber-modified styrene resin sheet satisfy the relationship [1-cm drawdown time (sec)] > ($M_w/10^4$) - 4.0; an effective process for producing the resin; and a rubber-modified styrene resin sheet obtained by forming the resin. The rubber-modified styrene resin has so high thermoforming stability that a sufficiently long time for thermoforming can be ensured. It is suitable for use in forming into a sheet. The rubber-modified styrene resin sheet has excellent thermoforming stability.

[続葉有]



(57) 要約:

ゴム状重合体を分散粒子として含有するゴム変性スチレン系樹脂であって、ゴム変性スチレン系樹脂の連続相の重量平均分子量 (M_w L) が 18 万～28 万であり、かつ重量平均分子量とゴム変性スチレン系樹脂シートの 1 cm ドローダウン時間 (秒) との関係が、式「 $1 \text{ cm ドローダウン時間 (秒)} > (M_w \text{ L} / 10^4)^{-4.0}$ 」を満足するゴム変性スチレン系樹脂と、その製造法並びに、該樹脂を成形してなるゴム変性スチレン系樹脂シート。熱成形可能な時間を十分に長い時間確保することのできる熱成形安定性に優れたゴム変性スチレン系樹脂シートの成形に適したゴム変性スチレン系樹脂と、その効果的な製造法並びに熱成形安定性に優れたゴム変性スチレン系樹脂シートを提供すること。

明 細 書

ゴム変性スチレン系樹脂及びその製造法並びに該樹脂シート

技術分野

本発明は、ゴム変性スチレン系樹脂とその製造法、並びに該ゴム変性スチレン系樹脂シートに関する。さらに詳しくは、熱成形安定性に優れたシートの成形素材に適したゴム変性スチレン系樹脂とその製造法、並びに該ゴム変性スチレン系樹脂シートに関する。

背景技術

従来より、ゴム状重合体を含有するゴム変性スチレン系樹脂は、衝撃強度などの機械的性質に優れるとともに成形加工性が良好であることから、押出成形により樹脂シートに成形した後、この樹脂シートを素材として、真空成形や圧空成形などの熱成形により、食品や日用雑貨の包装容器などの二次加工製品に成形して広く用いられている。

ところで、このゴム変性スチレン系樹脂シートは、その熱成形に際して、これを加熱すると該樹脂シートは熱軟化して成形可能な状態になるが、時間の経過とともにシートが溶融してドロウダウンするようになる。この樹脂シートのドロウダウンが速すぎると、成形可能時間が短くなるため、熱成形品の生産を安定して行うことが困難になる。さらに、ドロウダウン量が大きくなると、樹脂シートがヒーターに接触するようになり、熱成形品の外観不良を招くようになる。

このようなゴム変性スチレン系樹脂シートの熱軟化からドロウダウンに至るまでの時間を長くするためには、ゴム変性スチレン系樹脂の連続相の分子量の高いものを使用すればよいということ

は知られているが、単にゴム変性スチレン系樹脂の連続相の分子量の高いものを使用すると、原料樹脂の流動性の低下に伴う樹脂シートの生産性の低下を招くという問題がある。

そこで、ゴム変性スチレン系樹脂シートの生産性を低下させることなく、かつ該樹脂シートの熱成形可能な時間を十分に長くとることのできる特性を有するゴム変性スチレン系樹脂とその製造法の開発が要望されている。

本発明は、ゴム変性スチレン系樹脂シートの熱成形可能な時間を十分に長い時間を確保することのできる物性を有するゴム変性スチレン系樹脂と、その製造法および該樹脂を成形してなる熱成形安定性の良好なゴム変性スチレン系樹脂シートを提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するため種々検討を重ねた結果、ゴム状重合体を分散粒子として含有するゴム変性スチレン系樹脂であって、その連続相が特定の重量平均分子量を有すると共に、この重量平均分子量と該樹脂の1 cmドロウダウン時間（秒）とが特定の関係を有するゴム変性スチレン系樹脂をシート成形原料とすることにより、前記目的を達成することができることを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

(1) ゴム状重合体を分散粒子として含有するゴム変性スチレン系樹脂であって、該ゴム変性スチレン系樹脂の連続相の重量平均分子量 (M_w L) が18万～28万であり、且つ、この重量平均分子量 (M_w L) と該ゴム変性スチレン系樹脂シートの1 cmドロウダウン時間（秒）との関係が、次式

1 cm ドロウダウン時間 (秒) $> (M_w L / 10^4) - 4.0$
を満足することを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂。

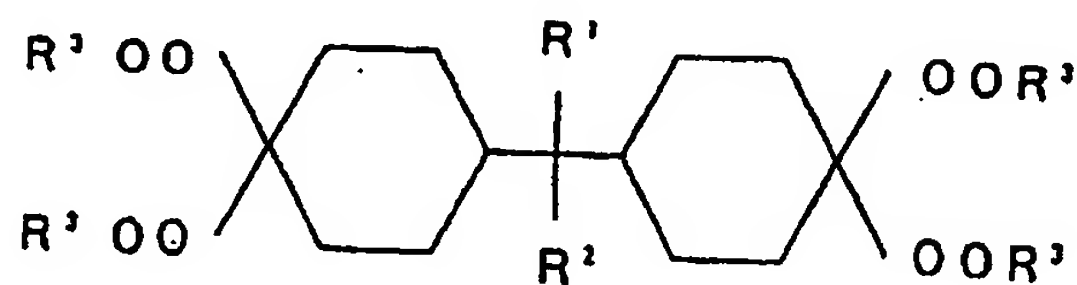
(2) ゴム変性スチレン系樹脂の連続相のGPC/LALLS法
によって求められる絶対分子量が100万における分岐数が、0.2～1.0である前記(1)に記載のゴム変性スチレン系樹脂。

(3) ゴム状重合体の含有割合が3～12質量%である前記(1)
または(2)に記載のゴム変性スチレン系樹脂。

(4) ゴム状重合体とスチレン系単量体を主成分とする単量体を
多官能性開始剤の存在下に重合してゴム変性スチレン系樹脂を製
造する方法において、該多官能性開始剤を、スチレン系単量体を
主成分とする単量体に対して50～500ppm添加することを
特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のゴム変性スチ
レン系樹脂の製造法。

(5) 多官能性開始剤を、スチレン系単量体を主成分とする単量
体に対して100～500ppm添加する前記(4)に記載のゴ
ム変性スチレン系樹脂の製造法。

(6) 多官能性開始剤が、下記一般式、



〔式中の R^1 、 R^2 は、水素原子または炭素数1または2のアル
キル基を示し、 R^3 は炭素数1～8のアルキル基を示す。〕で表
される四官能性有機化合物である前記(4)または(5)に記載
のゴム変性スチレン系樹脂の製造法。

(7) 多官能性開始剤が、2, 2-ビス(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンである前記(4)～(6)のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂の製造法。

(8) ゴム状重合体とスチレン系単量体を主成分とする単量体を複数の共重合性二重結合を有する不飽和化合物の存在下に重合してゴム変性スチレン系樹脂を製造する方法において、該不飽和化合物を、スチレン系単量体を主成分とする単量体に対して50～250ppm添加することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂の製造法。

(9) 前記(1)～(3)のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂を成形してなるゴム変性スチレン系樹脂シート。

図面の簡単な説明

図1はゴム変性スチレン系樹脂シートの1cmドロウダウン時間(秒)の測定方法についての説明図である。

図中、各記号数字は下記の内容を表す。

A : シート変位

B : 1cmドロウダウン時間

C : 時間

1 : 加熱の開始

2 : 細かい波打ち

3 : シュリンクバック

4 : ドロウダウン

5 : 1cmの長さ

発明を実施するための最良の形態

本発明のゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム状重合体を分散粒子として含有するゴム変性スチレン系樹脂であって、該ゴム変性ス

チレン系樹脂の連続相の重量平均分子量 (M_w L) が 18 万～28 万であり、且つ、この重量平均分子量 (M_w L) と該ゴム変性スチレン系樹脂シートの 1 cm ドローダウン時間 (秒) との関係が、前記式の関係の有するものである。

そして、このゴム状重合体としては、一般にスチレン系樹脂の改質に用いられているもの、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンーブタジエン共重合体、ブタジエンーイソプレン共重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体、スチレンーブタジエンースチレントリブロック共重合体などを用いて製造されたものが好適に用いられる。

また、このゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体の含有割合は、3～12 質量%、好ましくは 5～11 質量%、さらに好ましくは 7～10 質量%としてあるものである。このゴム状重合体の含有割合が 3 質量%未満であると、耐衝撃性の向上効果が充分でなく、また、ゴム状重合体の含有割合が 12 質量%を超えると、スチレン系樹脂が本来有している優れた剛性が低下することがあるからである。すなわち、このゴム状重合体の含有割合を上記範囲内とすることにより、剛性と耐衝撃性のバランスが良好に保持されるのである。

つぎに、本発明のゴム変性スチレン系樹脂の連続相を構成するスチレン系樹脂は、スチレン系単量体を主成分とする単量体を重合または共重合して得られたものが用いられる。このスチレン系単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレンなどの α -置換アルキルスチレンや、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどの核置換アルキルスチレン、p-クロロス

チレンなどの核置換ハロゲン化スチレンなどが用いられる。これらスチレン系単量体は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、上記スチレン系単量体と共重合の可能な共単量体としては、例えばアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどのビニル系化合物や、マレイミド、核置換マレイミドなどが用いられる。これら共単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

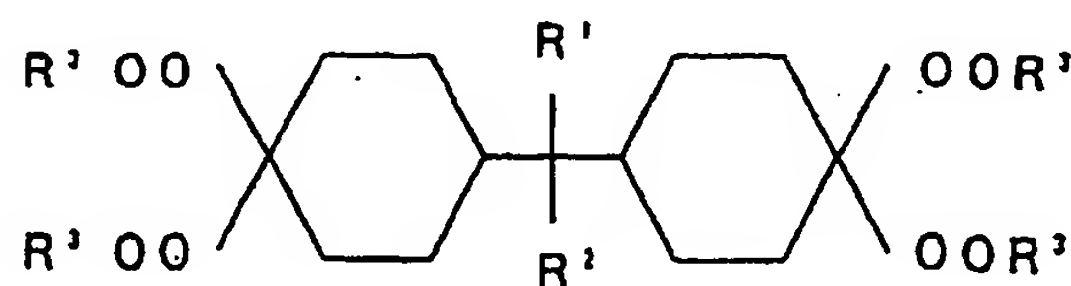
つぎに、上記のゴム変性スチレン系樹脂を製造する方法については、ゴム状重合体と、スチレン系単量体あるいはスチレン系単量体とその共単量体を、多官能性開始剤を用いて重合あるいは共重合させる方法、あるいは、ゴム状重合体と、スチレン系単量体あるいはスチレン系単量体とその共単量体を、複数の共重合性二重結合を有する不飽和化合物の存在下に重合あるいは共重合させる方法によることができる。

ここで、ゴム状重合体とスチレン系単量体を主成分とする単量体を多官能性開始剤の存在下に重合してゴム変性スチレン系樹脂を製造する方法においては、この多官能性開始剤を、スチレン系単量体を主成分とする単量体に対して50～500ppm添加する方法によることができる。この場合、多官能性開始剤の添加量は、スチレン系単量体を主成分とする単量体に対して100～500ppmとするのがより好ましく、200～500ppmとす

るのがさらに好ましい。それは、この多官能性開始剤の添加量が 50 ppm 未満であると、得られるゴム変性スチレン系樹脂をシートに成形して熱成形する際に、該樹脂シートの耐ドロウダウン性の向上効果が不十分となり、また、その添加量が 500 ppm を超えると、ゴム状重合体とスチレン系単量体を主成分とする単量体の重合反応時に、高分子量成分の生成量が多くなり過ぎて、反応液の粘度が高くなり、重合系での攪拌や輸送に支障をきたし、安定的な重合装置の運転が難しくなることがあるからである。

そして、ここで用いる多官能性開始剤としては、三官能性の有機化合物や四官能性の有機化合物など種々の化学構造を有する開始剤を用いることができるが、例えば、特開平 5-125106 号公報や特開平 5-178920 号公報において提案されている四官能性の有機化合物が好適に用いられる。なお、これら公報においては、高耐久性のゴム変性スチレン系樹脂を製造する目的で、この四官能性の有機化合物をスチレン系単量体に対して 2,000 ppm 程度添加するのであるが、本発明における熱成形安定性に優れたゴム変性スチレン系樹脂シートの素材を得る場合には、上記のとおりスチレン系単量体を主成分とする単量体に対して 50 ~ 500 ppm とする必要がある。

そして、この多官能性開始剤の中でも、特に、下記一般式、



〔式中の R^1 、 R^2 は、水素原子または炭素数 1 または 2 のアル

キル基を示し、 R^3 は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を示す。] で表される四官能性有機化合物が好適に用いられる。そして、これら R^1 、 R^2 が表わすアルキル基としては、メチル基、エチル基が挙げられ、 R^3 が表わすアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基などが挙げられる。

この一般式で表される四官能性有機化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4, 4-ジターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジターシャリーヘキシルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジターシャリーオクチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンなどが挙げられるが、これら化合物の中でも2, 2-ビス(4, 4-ジターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンが特に好適なものとして挙げられる。

また、ゴム状重合体と、スチレン系単量体あるいはスチレン系単量体とその共単量体を、複数の共重合性二重結合を有する不飽和化合物の存在下に重合あるいは共重合させてゴム変性スチレン系樹脂を製造する方法においては、この不飽和化合物を、スチレン系単量体を主成分とする単量体に対して 50 ～ 250 ppm 添加する方法によることができる。

この場合、この不飽和化合物の添加量をスチレン系単量体を主成分とする単量体に対して 50 ～ 250 ppm とするのは、この添加量が 50 ppm より少ないと、得られるゴム変性スチレン系樹脂の重合体鎖への分岐構造の導入量が充分でなく、このゴム変

性スチレン系樹脂をシートに成形して熱成形する際の該シートの耐ドロダウン性の向上効果が不十分となり、また、この添加量が250ppmより多いと、得られるゴム変性スチレン系樹脂の重合体鎖への分岐構造の導入量が多過ぎて、ゲルの発生を招くようになるからである。

そして、ここで用いるのに適した不飽和化合物としては、ジビニルベンゼンなどの非共役ジビニル化合物や、エチレングリコールジメタクリレートや、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレートなどの多価アクリレートが挙げられる。これら不飽和化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

つぎに、このゴム変性スチレン系樹脂を製造する際の重合方法については、公知の重合法に従って実施することができるが、連続式塊状重合法によるのが好ましい。また、これら製造方法において使用する重合槽しても、とくに制約はなく、通常用いられている完全混合型攪拌重合槽やプラグフロー型重合槽、静的混合型重合槽あるいはこれらを組み合わせた製造装置を用いることができる。

そして、このゴム変性スチレン系樹脂を製造する際に添加する多官能性開始剤あるいは複数の共重合性二重結合を有する不飽和化合物は、ゴム状重合体を溶解させたスチレン系単量体を主成分とする単量体に予め均一に混合して重合槽に供給してもよいし、原料を仕込んだ重合槽に一度に添加するかまたは数度に分けて添加してもよく、さらに、単量体の重合転化率が20～40%に達した時点で添加してもよい。

さらに、このゴム変性スチレン系樹脂を製造する際には、重合

槽における温度調節や連鎖移動剤の添加量を調節して、得られるゴム変性スチレン系樹脂の連続相の重量平均分子量 ($M_w L$) が 18 万～28 万となるように調節する。さらに好ましくは、このゴム変性スチレン系樹脂の連続相の重量平均分子量 ($M_w L$) が 18 万～26 万となるように調節する。連鎖移動剤としては、通常用いられる化合物、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類や α -メチルスチレンダイマーなどを使用することができる。

ここで、このゴム変性スチレン系樹脂の連続相の重量平均分子量 ($M_w L$) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 法によるリニア換算重量平均分子量であり、その測定方法は、ゴム変性スチレン系樹脂の連続相であるポリスチレン部をトルエンなどの芳香族炭化水素溶媒に溶解させて、ゴム成分と分離した後、例えば、RI 検出器として Waters 社製 M410 を用い、カラムには、東ソー社製 TSK・GEL・GMH6 を用い、溶媒としてはテトラヒドロフランを用いて、流量 1.0 ミリリットル/分、温度 40℃、注入量 200 マイクロリットル、濃度 0.2 g/100 ミリリットルの条件において測定し、東ソー社製標準ポリスチレンを用いて作成した標準校正曲線を用いてリニア換算分子量 (M_L) を求め、ついで、次式

$$M_w L = \Sigma (W_i M_i) / \Sigma (W_i)$$

[式中、 W_i は、溶出体積 (V_i) における重量分率を示し、 M_i は、溶出体積 (V_i) における分子量を示す。]

により算出すればよい。

そして、このゴム変性スチレン系樹脂には、ゴム状重合体とスチレン系単量体を主成分とする単量体の重合反応時に、多官能性開始剤または複数の共重合性二重結合を有する不飽和化合物の適正量が添加されるので、その重合体鎖に分岐構造が導入されているが、この分岐構造が導入量が、GPC/LALLS法により求められる絶対分子量100万における分岐数において0.2～1.0であるものがより好適に用いられる。

このGPC/LALLS法による絶対分子量 (M_B) は、本発明の実施例におけるように、例えば、光散乱光度計として東ソー社製LS-8000を用い、RI検出器として東ソー社製RI-801を用い、カラムにはShodex-A806Mを用い、溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、流量1.0ミリリットル/分、温度35℃、注入量100マイクロリットル、濃度0.2g/100ミリリットルの条件において測定すればよい。そして、上記GPC/LALLS法により求められる絶対分子量 (M_B) 100万における分岐数 $n_{1,000,000}$ は、「J. Chem. Phys.」第17巻、1301ページ(1949年)および「J. Appl. Polym. Sci.」第33巻、1909ページ(1987年)に記載された方法により算出することができる。ここでは、上記で求めたリニア換算分子量 (M_L) とこの絶対分子量 (M_B) より、次式、

$$g = (M_L / M_B)^{1.138}$$

を求め、ついで、次式、

$$g = \frac{1}{n_{1,000,000}} \times \ln (1 + n_{1,000,000})$$

より、絶対分子量 (M_B) 100万における分岐数 $n_{1,000,000}$ を求めた。

また、このゴム変性スチレン系樹脂の製造時には、得られるゴム変性スチレン系樹脂中に存在するゴム状重合体の分散粒子の面積平均粒子径が $1.5 \sim 4 \mu m$ の範囲となる条件下に重合させるのが好ましい。それは、ゴム状重合体の分散粒子の面積平均粒子径が $1.5 \mu m$ 未満であると、このゴム変性スチレン系樹脂を成形して得られる樹脂シートにおける面衝撃強度の低下を招くことがあり、また、この面積平均粒子径が $4 \mu m$ を超えると、このゴム変性スチレン系樹脂を成形して得られる樹脂シートの光沢が低下することがあるからである。

つぎに、このようにして得られたゴム変性スチレン系樹脂を用いて樹脂シートに成形する場合には、一般的に行われているゴム変性スチレン系樹脂の押出成形法と同様に行うことができる。そして、この樹脂シートの成形に際しては、通常用いられる滑剤や帯電防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、可塑剤を適量配合することができる。さらに、耐衝撃性を改良するために、ゴム状重合体を混練法によって配合してもよい。

このようにして得られる上記ゴム変性スチレン系樹脂を用いて成形された樹脂シートは、その後の二次加工である真空成形や圧空成形などの熱成形により、食品や日用雑貨の包装容器などの製

品の製造のための素材とする。

このゴム変性スチレン系樹脂シートの耐ドロダウニング性の評価方法については、試験片として厚みが0.5 mmのシートを用いる。そして、このシートを235 mm×235 mmの寸法の型枠に固定して、該シートの上下面より180℃/分の昇温速度となるようにヒーターで加熱する。そうすると、図1に加熱時間とシートの変位の関係を示したとおりに、加熱を開始した後、シートが細かく波打つ状態を経て、一旦シートが垂れ下がり始めるが、すぐにシュリンクバックしてシートが平板化する。さらに加熱を続けると、もう一度シートが垂れ下がり始める。ここで、このシュリンクバックした点を基準として、さらにシート中心部が1 cmドロダウニングするまでの時間（秒）を測定し、この時間を1 cmドロダウニング時間（秒）と定義する。このように、ゴム変性スチレン系樹脂シートの耐ドロダウニング性の評価方法として、上記の1 cmドロダウニング時間（秒）を用いるのは、このシートの熱成形の可能な時間が、シートのシュリンクバック時よりシート中心部が1 cmドロダウニングするまでの時間に相当することに基づくものである。

ここで、本発明のゴム変性スチレン系樹脂は、その連続相の重量平均分子量（ M_w L）が18万～28万であると共に、これをシートに成形した際に、この重量平均分子量（ M_w L）とゴム変性スチレン系樹脂シートの1 cmドロダウニング時間（秒）とが、次式、

$$1 \text{ cmドロダウニング時間（秒）} > (M_w \text{ L} / 10^4) - 4.0$$

を満足するものである。

そして、この 1 c m ドローダウン時間（秒）については、このゴム変性スチレン系樹脂の連続相の重量平均分子量（ M_w L）が相対的に高い領域、即ち、この重量平均分子量（ M_w L）が 2 2 万～2 8 万の領域においては、上式を満足するものが適しているが、その重量平均分子量（ M_w L）が相対的に低い領域、即ち、この重量平均分子量（ M_w L）が 1 8 万～2 2 万の領域においては、次式、

$$1 \text{ c m ドローダウン時間（秒）} > (0.5 \times M_w \text{ L} / 10^4) + 7.0$$

を満足するようにゴム変性スチレン系樹脂を調製するとよい。

このように、上記重量平均分子量（ M_w L）と 1 c m ドローダウン時間（秒）とが関係付けられた本発明のゴム変性スチレン系樹脂は、その重合体鎖に適度の数の分岐構造が導入されていることから、これをシートに成形した際、このような分岐構造を有していない従来のゴム変性スチレン系樹脂に比し、該シートの 1 c m ドローダウン時間（秒）を延長することができ、熱成形の可能な時間を十分に確保することができるのである。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

〔実施例 1〕

（1）ゴム変性スチレン系樹脂の製造

ゴム状重合体としてポリブタジエンゴム〔宇部興産社製；B R 1 5 H B〕を 7.0 質量％含有するスチレン溶液に、多官能性開始剤として 2, 2-ビス（4, 4-ジ-*tert*-ブチルペルオ

キシシクロヘキシル) プロパン〔化薬アクゾ社製; パーカドックス 12〕をスチレンに対して純品換算で 350 ppm、また連鎖移動剤としてノルマルドデシルメルカプタン〔日本油脂社製〕をスチレンに対して 120 ppm および酸化防止剤〔チバ・ガイギー社製; イルガノックス 245〕を原料全体に対して 500 ppm を添加した。

このようにして調製した原料溶液を、槽内温度が 100℃に保持してある内容積 20 リットルの完全混合型第 1 重合槽に、毎時 20 リットルの供給速度で連続的に供給した。ついで、第 1 重合槽からの重合物を、内容積 20 リットルの完全混合型第 2 重合槽に導入し、さらに、内容積 30 リットルのプラグフロー型第 3 重合槽、最後に内容積 30 リットルのプラグフロー型第 4 重合槽に順次導入し、重合反応温度を 105℃～180℃とし、最終転化率が 70% 以上となるようにして原料溶液の重合反応を行った。

なお、完全混合型第 1 重合槽においては攪拌翼としてダブルヘリカル翼を用いてその回転数を 250 rpm とし、完全混合型第 2 重合槽ではダブルヘリカル翼を用いてその回転数を 70 rpm、温度を 130℃とし、プラグフロー型第 3 重合槽では入口温度 135℃、出口温度 140℃とし、プラグフロー型第 4 重合槽では入口温度 145℃、出口温度 150℃とした。また、最終転化率は 72% であった。

重合反応の終了後、得られた反応生成物を 240℃～250℃に加熱された真空脱気槽に導入し、未反応モノマーや溶剤などの揮発性成分を除去して、ゴム変性スチレン系樹脂を得た。

ここで得られたゴム変性スチレン系樹脂の連続相について、明細書中に記載の方法により測定したリニア換算重量平均分子量

(M_w L) は、240,000であった。さらに、GPC/LALLS法により求められる絶対分子量(M_B)100万における分岐数は、0.5であった。

(2) ゴム変性スチレン系樹脂シートの製造

つぎに、上記(1)で得られたゴム変性スチレン系樹脂に、可塑剤として流動パラフィン〔出光興産社製；CP50S〕を、ポリブタジエンゴムとスチレンの合計量に対して2.7質量%添加し、混練した後、造粒して、ゴム変性スチレン系樹脂のペレットを得た。

つぎに、このゴム変性スチレン系樹脂のペレットを用いて、押出成形によりゴム変性スチレン系樹脂のシートの成形をした。押出成形機としては、シート成形機〔伸晃機械製作所社製；EX35〕、引取機〔田辺プラスチック機械社製；S-205-1〕およびロール温調機〔松井製作所社製；MCⅢ〕を用いた。この場合の押出機内の樹脂温度は230℃とし、またスクリュウの回転数は、毎分80回転とした。また、ダイスのリップ開度は0.7mmに調整し、ロール温調機におけるロールの設定温度を80℃として成形した。この結果、厚みが0.5mmのゴム変性スチレン系樹脂シートが得られた。

(3) ゴム変性スチレン系樹脂シートの評価

上記(2)で得られたゴム変性スチレン系樹脂シートを、一辺が235mmの正方形の型枠に固定し、熱成形機〔浅野研究所社製：FK-0431-10〕を用いて、ヒーター温度360℃、シート上限温度200℃とし、180℃/分の加熱速度に制御しながら、シート両面から加熱した。そして、シートがシュリンクバックした点を基準にして、シートの中心部が1cmドローダウ

ンするまでの時間（秒）を測定した。さらに、この測定操作を4回行い、合計5回の測定値の平均値として算出したこのシートの1 cm ドローダウン時間（秒）は、20.5秒であった。

したがって、このシートの1 cm ドローダウン時間（秒）は、前述の式における $[(M_w \cdot L / 10^4) - 4.0]$ から算出される20秒を超える値を有するものであると認められた。

また、上記（2）で得られたゴム変性スチレン系樹脂シートを素材として、真空圧空成形法によりトレー容器を成形した結果、その熱成形時間が十分に確保されていることから、安定的に熱成形品の生産を行うことができ、得られたトレー容器は、均一な肉厚を有すると共に、外観についても、シートのドローダウンに由来する表面荒れやしわの発生は認められず、金型意匠の転写性の良好なものであった。

これら結果を第1表に示す。

〔比較例1〕

（1）ゴム変性スチレン系樹脂の製造

ゴム状重合体としてポリブタジエンゴム〔宇部興産社製；BR 15HB〕を7.0質量%含有するスチレン溶液に、重合開始剤として、1,1-ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン〔日本油脂社製；パーヘキサ3M〕をスチレンに対して純品換算で350ppm、また連鎖移動剤としてノルマルドデシルメルカプタン〔日本油脂社製〕をスチレンに対して120ppmおよび酸化防止剤〔チバ・ガイギー社製；イルガノックス245〕を原料全体に対して500ppmを添加した。

このようにして調製した原料溶液を、槽内温度が100℃に保

持してある内容積 20 リットルの完全混合型第 1 重合槽に、毎時 16 リットルの供給速度で連続的に供給した。ついで、第 1 重合槽からの重合物を、内容積 20 リットルの完全混合型第 2 重合槽に導入し、さらに、内容積 30 リットルのプラグフロー型第 3 重合槽、最後に内容積 30 リットルのプラグフロー型第 4 重合槽に順次導入し、重合反応温度を 105℃～150℃とし、最終転化率が 70% 以上となるようにして原料溶液の重合反応を行った。

なお、完全混合型第 1 重合槽においては攪拌翼としてダブルヘリカル翼を用いてその回転数を 250 r p m とし、完全混合型第 2 重合槽ではダブルヘリカル翼を用いてその回転数を 70 r p m、温度を 130℃とし、プラグフロー型第 3 重合槽では入口温度 140℃、出口温度 145℃とし、プラグフロー型第 4 重合槽では入口温度 155℃、出口温度 165℃とした。また、最終転化率は 77% であった。

重合反応の終了後、得られた反応生成物を 240℃～250℃に加熱された真空脱気槽に導入し、未反応モノマーや溶剤などの揮発性成分を除去して、ゴム変性スチレン系樹脂を得た。

ここで得られたゴム変性スチレン系樹脂の連続相のリニア換算重量平均分子量 (M_w L) は、240,000 であり、GPC/LALLS 法により求められる絶対分子量 (M_B) 100 万における分岐数は、0.0 であった。

(2) ゴム変性スチレン系樹脂シートの製造

上記 (1) で得られたゴム変性スチレン系樹脂に配合した可塑剤の流動パラフィンの添加量を、ポリブタジエンゴムとスチレンの合計量に対して 1.0 質量% に変更した他は、実施例 1 の (2) と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂のシートの製造をした。

(3) ゴム変性スチレン系樹脂シートの評価

上記(2)で得られたゴム変性スチレン系樹脂シートにつき、実施例1の(3)と同様にして1cmドロダウン時間(秒)の測定をした結果、19.0秒であった。

したがって、このシートの1cmドロダウン時間(秒)は、前述の式における $[(M_w \cdot L / 10^4) - 4.0]$ から算出される20秒を下回る値を有するものであると認められた。

また、上記(2)で得られたゴム変性スチレン系樹脂シートを素材として、真空圧空成形法によりトレー容器を成形した結果、得られたトレー容器の一部に、金型意匠の細かい形状の転写性が十分でないものが見られた。

これら結果を第1表に示す。

[実施例2]

(1) ゴム変性スチレン系樹脂の製造

多官能性開始剤の2, 2-ビス(4, 4-ジターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンをスチレンに対して純品換算で500ppmに変更し、かつ、連鎖移動剤のノルマルドデシルメルカプタンをスチレンに対して150ppmに変更した他は、実施例1の(1)と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂を製造した。

(2) ゴム変性スチレン系樹脂シートの製造および評価

上記(1)で得られたゴム変性スチレン系樹脂に配合した可塑剤の流動パラフィンの添加量を、ポリブタジエンゴムとスチレンの合計量に対して3.2質量%に変更した他は、実施例1の(2)および(3)と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂のペレットを製造し、さらにゴム変性スチレン系樹脂シートの製造および評価

をした。

これら結果を第 1 表に示す。

〔実施例 3〕

(1) ゴム変性スチレン系樹脂の製造

ゴム状重合体としてポリブタジエンゴム〔旭化成社製；NF 55 AE〕を 6.0 質量%含有するスチレン溶液を用いた他は、実施例 1 の (1) と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂を製造した。

(2) ゴム変性スチレン系樹脂シートの製造および評価

上記 (1) で得られたゴム変性スチレン系樹脂に配合した可塑剤の流動パラフィンの添加量を、ポリブタジエンゴムとスチレンの合計量に対して 2.1 質量%に変更した他は、実施例 1 の (2) および (3) と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂のペレットを製造し、さらにゴム変性スチレン系樹脂シートの製造および評価をした。

これら結果を第 1 表に示す。

〔実施例 4〕

(1) ゴム変性スチレン系樹脂の製造

多官能性開始剤の 2, 2-ビス (4, 4-ジターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパンをスチレンに対して純品換算で 300 ppm に変更し、かつ、連鎖移動剤のノルマルドデシルメルカプタンをスチレンに対して 200 ppm に変更した他は、実施例 1 の (1) と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂を製造した。

(2) ゴム変性スチレン系樹脂シートの製造および評価

上記 (1) で得られたゴム変性スチレン系樹脂に配合した可塑剤の流動パラフィンの添加量を、ポリブタジエンゴムとスチレン

の合計量に対して1.0質量%に変更した他は、実施例1の(2)および(3)と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂のペレットを製造し、さらにゴム変性スチレン系樹脂シートの製造および評価をした。

これら結果を第1表に示す。

[比較例2]

(1) ゴム変性スチレン系樹脂の製造

ゴム状重合体としてポリブタジエンゴム〔宇部興産社製；BR15HB〕を7.0質量%含有するスチレン溶液に、重合開始剤と連鎖移動剤を加えることなく、酸化防止剤〔チバ・ガイギー社製；イルガノックス245〕を原料全体に対して500ppmを添加して調製した原料溶液を、毎時16リットルの供給速度で供給し、完全混合型第1重合槽の温度を120℃とした他は、比較例1と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂を製造した。

ここで得られたゴム変性スチレン系樹脂の連続相のリニア換算重量平均分子量(M_w)は、207,000であり、GPC/LALLS法により求められる絶対分子量(M_n)100万における分岐数は、0.0であった。

(2) ゴム変性スチレン系樹脂シートの製造

上記(1)で得られたゴム変性スチレン系樹脂に配合した可塑剤の流動パラフィンの添加量を、ポリブタジエンゴムとスチレンの合計量に対して1.0質量%に変更した他は、実施例1の(2)と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂シートの製造をした。

(3) ゴム変性スチレン系樹脂シートの評価

上記(2)で得られたゴム変性スチレン系樹脂シートにつき、実施例1の(3)と同様にして1cmドロウダウン時間(秒)の

測定をした結果、15.0秒であった。

したがって、このシートの1cmドローダウン時間(秒)は、前述の式における $[(M_w L / 10^4) - 4.0]$ から算出される16.7秒を下回る値を有するものであると認められた。

また、上記(2)で得られたゴム変性スチレン系樹脂シートを素材として、真空圧空成形法によりトレー容器を成形した結果、得られたトレー容器の一部に、部分的に薄肉化したものがあり、外観上も劣るほか機械的強度に劣るものが見られた。

これら結果を第1表に示す。

〔実施例5〕

(1) ゴム変性スチレン系樹脂の製造

多官能性開始剤に代えて、複数の共重合性二重結合を有する不飽和化合物として純度55%のジビニルベンゼン〔和光純薬社製試薬〕をスチレンに対して純品換算で60ppmを用い、かつ、連鎖移動剤は使用することなく、さらに完全混合型第1重合槽の温度を120℃とした他は、実施例1の(1)と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂を製造した。

(2) ゴム変性スチレン系樹脂シートの製造および評価

上記(1)で得られたゴム変性スチレン系樹脂に配合した可塑剤の流動パラフィンの添加量を、ポリブタジエンゴムとスチレンの合計量に対して1.0質量%に変更した他は、実施例1の(2)および(3)と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂のペレットを製造し、さらにゴム変性スチレン系樹脂シートの製造および評価をした。

これら結果を第1表に示す。

〔比較例3〕

(1) ゴム変性スチレン系樹脂の製造

多官能性開始剤の2, 2-ビス(4, 4-ジターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンをスチレンに対して純品換算で1000ppmに変更した他は、実施例1の(1)と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂の製造を試みたが、反応系の内容物の粘度が上昇して、反応器の除熱が困難になり、反応系の温度制御ができなくなった。また、反応系からの送液も不可能であった。

第 1 表

実施例 (比較例)	重量平均 分子量 × 1 0 ⁴	分岐数	1 c m ドロー ダウン時間 (秒)
1	2 4 . 0	0 . 5	2 0 . 5
(1)	2 4 . 0	0 . 0	1 9 . 0
2	2 5 . 5	0 . 8	2 3 . 0
3	2 3 . 0	0 . 5	2 1 . 2
4	2 1 . 0	0 . 4	1 9 . 5
(2)	2 0 . 7	0 . 0	1 5 . 0
5	2 4 . 0	0 . 9	2 4 . 5

産業上の利用可能性

本発明によれば、ゴム変性スチレン系樹脂シートの真空成形や圧空成形などの熱成形による二次加工製品の製造する際、該樹脂シートのドロウダウンに至までの時間が延長されるので、熱成形可能時間を十分に確保することのできる熱成形安定性に優れたゴム変性スチレン系樹脂と、その効果的な製造法並びにゴム変性スチレン系樹脂シートを提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. ゴム状重合体を分散粒子として含有するゴム変性スチレン系樹脂であって、該ゴム変性スチレン系樹脂の連続相の重量平均分子量 (M_w L) が 18 万～28 万であり、かつ重量平均分子量 (M_w L) と該ゴム変性スチレン系樹脂シートの 1 cm ドローダウン時間 (秒) との関係が、次式、

$$1 \text{ cm ドローダウン時間 (秒)} > (M_w \text{ L} / 10^4) - 4.0$$

を満足することを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂。

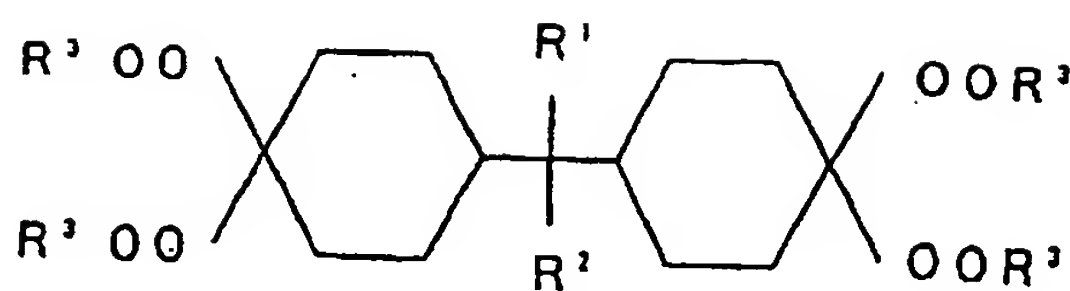
2. ゴム変性スチレン系樹脂の連続相の GPC/LALLS 法によって求められる絶対分子量が 100 万における分岐数が、0.2～1.0 である請求項 1 に記載のゴム変性スチレン系樹脂。

3. ゴム状重合体の含有割合が 3～12 質量% である請求項 1 または 2 に記載のゴム変性スチレン系樹脂。

4. ゴム状重合体とスチレン系単量体を主成分とする単量体を多官能性開始剤の存在下に重合してゴム変性スチレン系樹脂を製造する方法において、該多官能性開始剤を、スチレン系単量体を主成分とする単量体に対して 50～500 ppm 添加することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂の製造法。

5. 多官能性開始剤をスチレン系単量体を主成分とする単量体に対して 100～500 ppm 添加する請求項 4 に記載のゴム変性スチレン系樹脂の製造法。

6. 多官能性開始剤が、下記一般式、



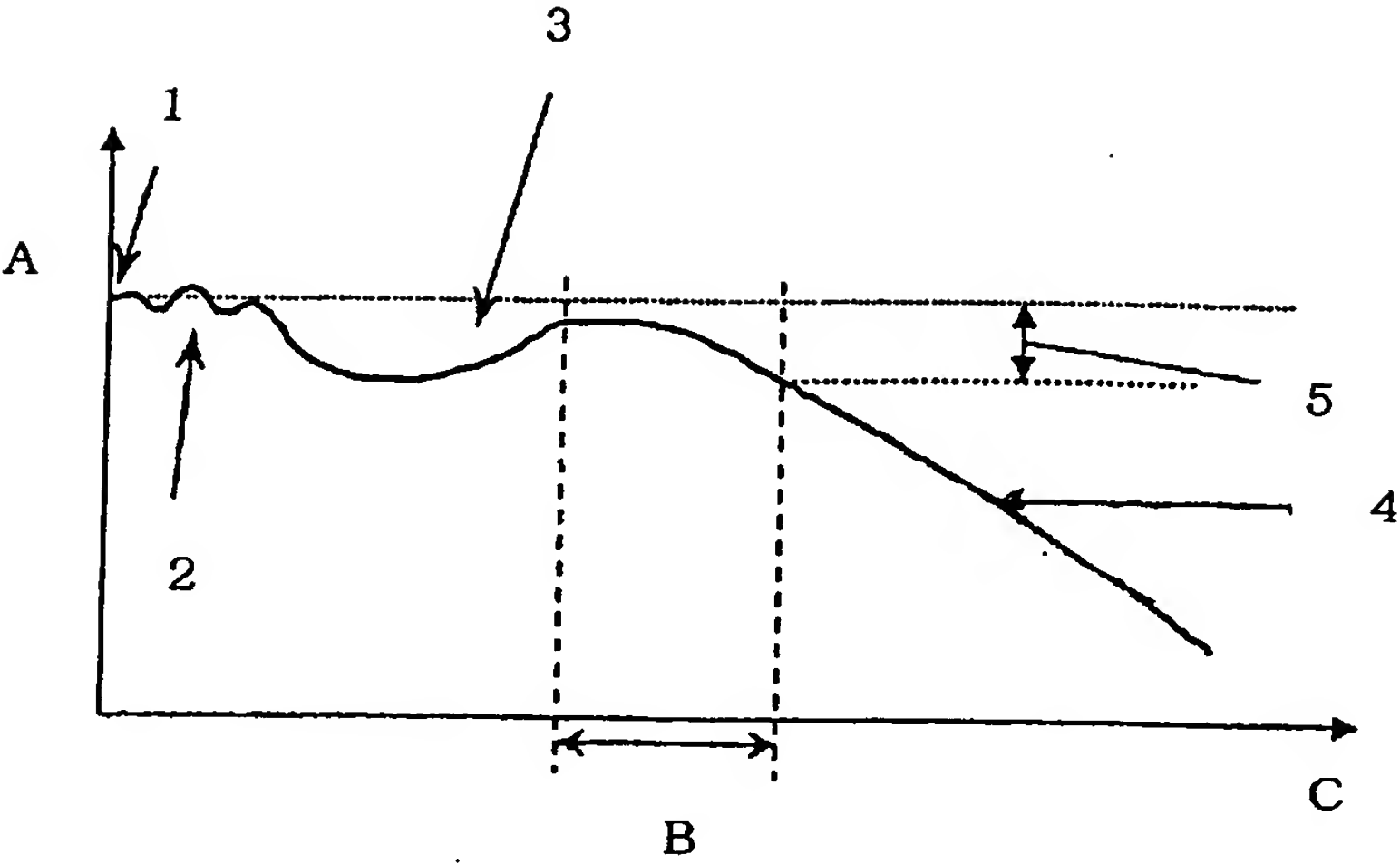
〔式中の R^1 、 R^2 は、水素原子または炭素数 1 または 2 のアルキル基を示し、 R^3 は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を示す。〕で表される四官能性有機化合物である請求項 4 または 5 に記載のゴム変性スチレン系樹脂の製造法。

7. 多官能性開始剤が、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンである請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂の製造法。

8. ゴム状重合体とスチレン系単量体を主成分とする単量体を複数の共重合性二重結合を有する不飽和化合物の存在下に重合してゴム変性スチレン系樹脂を製造する方法において、該不飽和化合物を、スチレン系単量体を主成分とする単量体に対して 50 ～ 250 ppm 添加することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂の製造法。

9. 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂を成形してなるゴム変性スチレン系樹脂シート。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08F279/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F279/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 648789, A1 (Sumitomo Chemical Co. Ltd.), 19 April, 1995 (19.04.95), Claims; page 4, 8 th line from the bottom to page 5, line 17	1-3, 8-9
A	Claims; page 4, 8 th line from the bottom to page 5, line 17 & JP, 07-165844, A, Claims & US, 5489629, A & US, 5489652, A	4-7
X	JP, 08-269137, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Claims; Par. No. 0014	1-3, 8-9
A	Claims; Par. No. 0014 (Family: none)	4-7
X	JP, 05-125106, A (Kayaku Akzo K.K.), 21 May, 1993 (21.05.93), Claims; Par. Nos. 0013, 0017	1-7, 9
A	Claims; Par. Nos. 0013, 0017 (Family: none)	8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 December, 2000 (27.12.00)Date of mailing of the international search report
16 January, 2001 (16.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F279/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F279/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP, 648789, A1 (Sumitomo Chemical Co. Ltd.) 19. 4月. 1995 (19. 04. 95) 特許請求の範囲、第4頁下から第8行-第5頁第17行 特許請求の範囲、第4頁下から第8行-第5頁第17行 & JP, 07-165844, A、特許請求の範囲 & US, 5489629, A & US, 5489652, A	1-3, 8-9 4-7
X	JP, 08-269137, A (新日鐵化学株式会社) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96) 特許請求の範囲、段落0014	1-3, 8-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 12. 00

国際調査報告の発送日

16.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	特許請求の範囲、段落0014 ファミリーなし JP, 05-125106, A (化薬アクゾ株式会社) 21. 5月. 1993 (21. 05. 93)	4-7
X	特許請求の範囲、段落0013、段落0017	1-7, 9
A	特許請求の範囲、段落0013、段落0017 ファミリーなし	8